

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. März 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/022412 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 71/62,**
H01M 8/10, B01D 67/00

Avenue, Berkeley heights, NJ 07927 (US). UENSAL, Oemer [TR/DE]; Südring 387, 55128 Mainz (DE). KIEFER, Joachim [DE/DE]; Goethestrasse 34a, 65510 Idstein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09629

(74) Anwalt: CELANESE VENTURES GMBH; Intellectual Property Group, Industriepark Höchst, gEB. f 821, 65926 FRANKFURT (US).

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. August 2002 (29.08.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, JP, KR, MX, US.

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
101 44 815.5 12. September 2001 (12.09.2001) DE

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): CELANESE VENTURES GMBH [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).

Zur Erklärung der Zweiibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): CALUNDANN, Gordon [US/US]; 1275 Rock Avenue, North Plainfield, NJ 07060 (US). SANSONE, Michael, J. [US/US]; 73 Cornell



A2

(54) Title: PROTON-CONDUCTING MEMBRANE AND THE USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: PROTONLEITENDE MEMBRAN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a novel proton-conducting polymer membrane based on polyazoles. Said polymer membrane can be used in a variety of ways due to its outstanding chemical and thermal properties and is especially suitable as a polymer electrolyte membrane (PEM) for producing membrane electrode units for so-called PEM fuel cells.

WO 03/022412

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten für sogenannte PEM-Brennstoffzellen eignet.

Beschreibung

Protonenleitende Membran und deren Verwendung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignet.

10 Polyazole wie beispielsweise Polybenzimidazole (®Celazole) sind seit langem bekannt. Die Herstellung derartiger Polybenzimidazole (PBI) erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl mit Isophthalsäure oder Diphenyl-isophthalsäure bzw. deren Estern in einer Festphasen-Polymerisation. Das entstehende Präpolymer erstarrt im Reaktor und wird anschließend mechanisch zerkleinert. Anschließend wird das pulverförmige Präpolymer bei Temperaturen von 15 bis zu 400°C endpolymerisiert und das gewünschte Polybenzimidazole erhalten.

20 Zur Herstellung von Polymerfolien wird das PBI in polaren, aprotischen Lösemitteln wie beispielsweise Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und eine Folie mittels klassischer Verfahren erzeugt.

25 Protonenleitende, d.h. mit Säure dotierte Polyazol-Membranen für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen sind bereits bekannt. Die basischen Polyazol-Folien werden mit konzentrierter Phosphorsäure oder Schwefelsäure dotiert und wirken dann als Protonenleiter und Separatoren in sogenannten Polymerelektrolyt-Membran-
Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen).

30 Bedingt durch die hervorragenden Eigenschaften des Polyazol-Polymeren können derartige Polymerelektrolytmembranen - zu Membran-Elektroden-Einheiten (MEE) verarbeitet – bei Dauerbetriebstemperaturen oberhalb 100°C insbesondere oberhalb 120°C in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Diese hohe Dauerbetriebstemperatur erlaubt es die Aktivität der in der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) enthaltenen Katalysatoren auf Edelmetallbasis zu erhöhen. Insbesondere bei der Verwendung von sogenannten Reformaten aus Kohlenwasserstoffen sind im Reformergas

deutliche Mengen an Kohlenmonoxid enthalten, die üblicherweise durch eine aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung entfernt werden müssen. Durch die Möglichkeit die Betriebstemperatur zu erhöhen, können deutlich höhere Konzentrationen an CO-Verunreinigungen dauerhaft toleriert werden.

5

Durch Einsatz von Polymer-Elektrolyt-Membranen auf Basis von Polyazol-Polymeren kann zum einen auf die aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung teilweise verzichtet werden und andererseits die Katalysatorbeladung in der Membran-Elektroden-Einheit reduziert werden. Beides ist für einen Masseneinsatz von PEM-
10 Brennstoffzellen unabdingbare Voraussetzung, da ansonsten die Kosten für ein
PEM-Brennstoffzellen-System zu hoch sind.

10

Die bislang bekannten mit Säure dotierten Polymermembrane auf Basis von Polyazolen zeigen bereits ein günstiges Eigenschaftsprofil. Aufgrund der für PEM-Brennstoffzellen angestrebten Anwendungen, insbesondere im Automobilbereich- und der dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung (Stationärbereich), sind diese insgesamt jedoch noch zu verbessern. Darüber hinaus haben die bislang bekannten Polymermembranen einen hohen Gehalt an Dimethylacetamid (DMAc), der mittels bekannter Trocknungsmethoden nicht vollständig entfernt werden kann. In der
15 deutschen Patentanmeldung Nr. 10109829.4 wird eine Polymermembran auf Basis von Polyazolen beschrieben, bei der die DMAc-Kontamination beseitigt wurde.
Derartige Polymermembran zeigen zwar verbesserte mechanische Eigenschaften,
20 hinsichtlich der spezifischen Leitfähigkeit werden jedoch 0,1 S/cm (bei 120°C) nicht überschritten.

20

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist mit Säure dotierte Polymermembranen auf Basis von Polyazolen bereitzustellen, die einerseits die anwendungstechnischen Vorteile der Polymermembran auf Basis von Polyazolen aufweisen und andererseits eine gesteigerte spezifische Leitfähigkeit, insbesondere bei Betriebstemperaturen
30 oberhalb von 100°C, aufweisen und zusätzliche ohne Brenngasbefeuchtung auskommen.

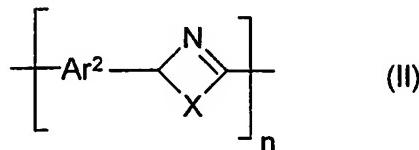
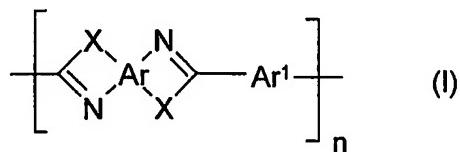
Wir haben nun gefunden, daß eine protonenleitende Membran auf Basis von Polyazolen erhalten werden kann, wenn das kommerziell erhältliche Polyazol-

Polymere in Polyphosphorsäure gelöst zur Herstellung der Membran eingesetzt wird. Bei dieser neuen Membran kann auf die in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10109829.4 beschriebene spezielle Nachbehandlung verzichtet werden. Die dotierten Polymermembranen zeigen eine signifikant verbesserte Protonenleitfähigkeit, das nachträgliche Dotieren der Folie entfällt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Lösen des Polyazol-Polymeren in Polyphosphorsäure,
- B) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C, vorzugsweise bis zu 350°C, insbesondere von bis zu 300°C,
- C) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt B) auf einem Träger und
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

Die in Schritt A) eingesetzten Polymere auf Basis von Polyazol enthalten wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II)



worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar² gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt

5 Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol,

Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan,

10 Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Anthracen und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

15 Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar¹ beliebig, im Falle vom Phenylen

beispielsweise kann Ar¹ ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders

20 bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4

25 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

25 Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

30 Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymeren, periodische Copolymeren und/oder alternierende Polymere vorliegen.

5

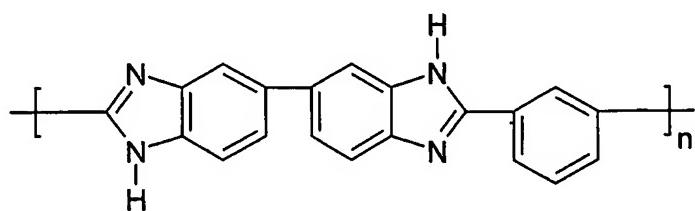
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

10

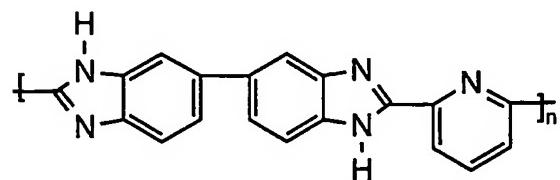
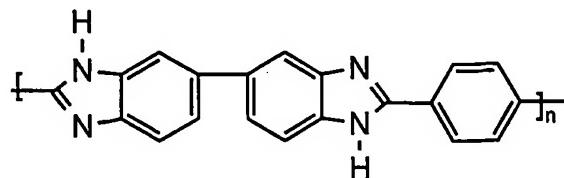
Die Anzahl der wiederkehrenden Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

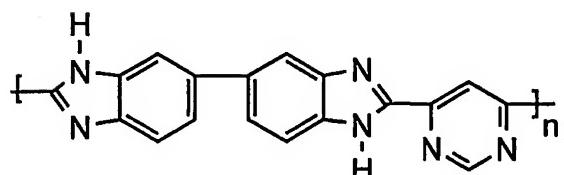
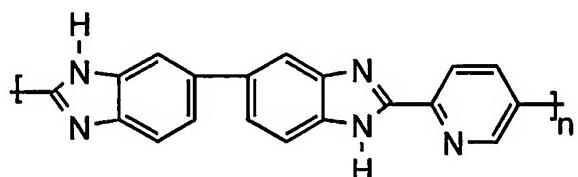
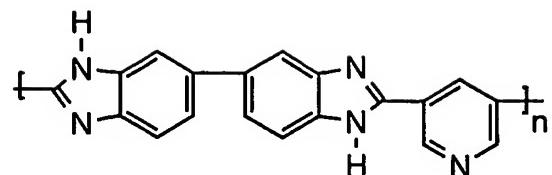
15

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend ein oder mehrere wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:

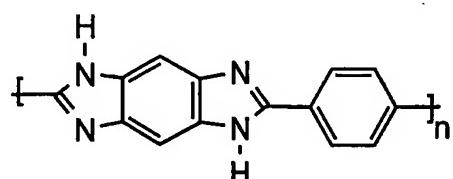
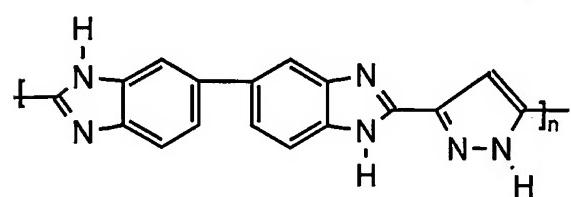
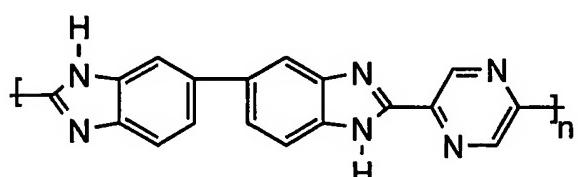


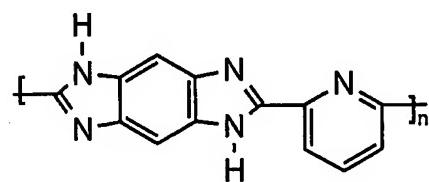
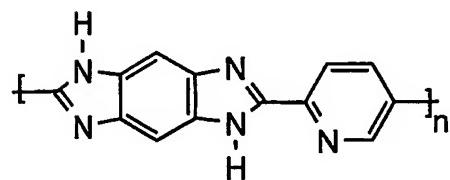
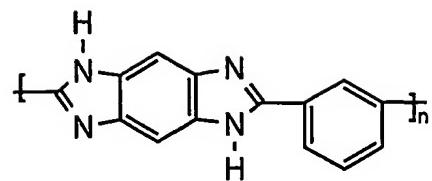
20



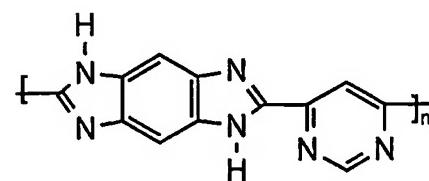
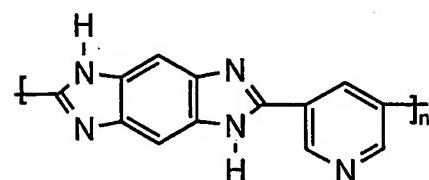


5

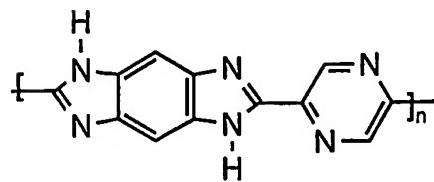


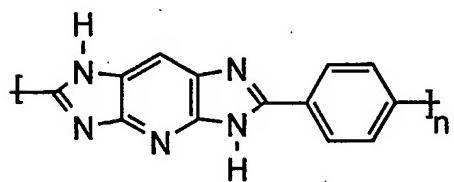
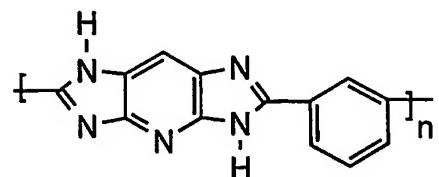
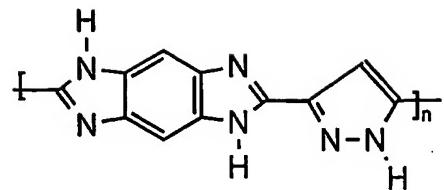


5

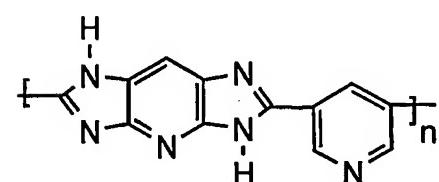
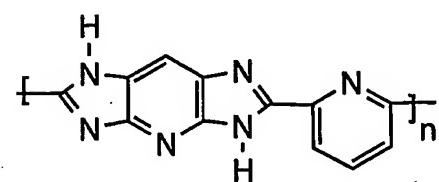
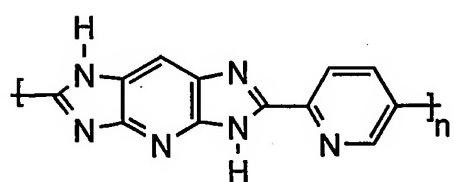


10

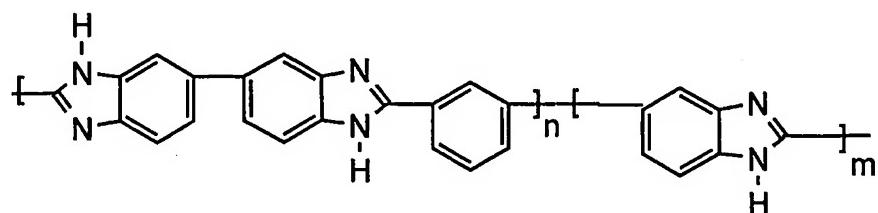
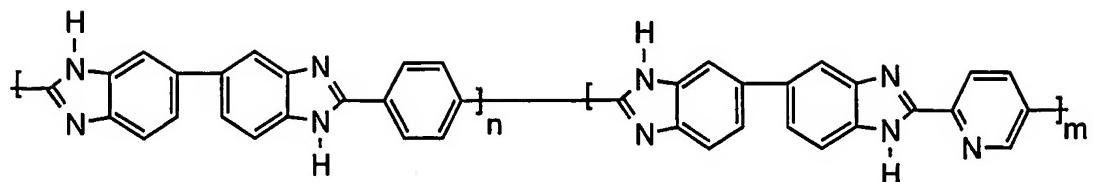
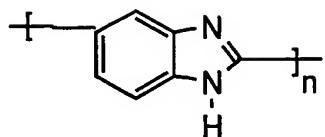




5



10



5

wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

10

Die eingesetzten Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 0,2 dl/g, vorzugsweise 0,2 bis 3 dl/g.

Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyprene).

15

20

Bei der in Schritt A) verwendeten Polyphosphorsäure handelt es sich um handelsübliche Polyphosphorsäuren wie diese beispielsweise von Riedel-de Haen erhältlich sind. Die Polyphosphorsäuren $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ($n > 1$) besitzen üblicherweise einen Gehalt berechnet als P_2O_5 (acidimetrisch) von mindestens 83%. Anstelle einer Lösung des Präpolymeren kann auch eine Dispersion/Suspension erzeugt werden.

Die in Schritt A) erzeugte Mischung weist ein Gewichtsverhältnis Polyphosphorsäure zu Polyazol-Polymer von 1:10000 bis 10000:1, vorzugsweise 1:1000 bis 1000:1, insbesondere 1:100 bis 100:1, auf.

- 5 Die Bildung der Polymermembran gemäß Schritt C) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln, Extrusion) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung gegebenenfalls mit verdünnter oder konzentrierte Phosphorsäure (konz. Phosphorsäure, 85%) und/oder Wasser versetzt werden.
- 10 Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden. Die Dicke beträgt zwischen 20 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 30 und 1500 µm, insbesondere zwischen 50 und 1200 µm. Die Temperatur der erwärmeden Lösung beträgt bis zu 400°C, vorzugsweise zwischen 15
- 15 150 und 350°C, insbesondere zwischen 190 und 300°C.

Behandlung der gemäß Schritt C) erzeugten Membran in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Dauer ausreichend bis die Membran selbsttragend ist, so daß sie ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann (Schritt D).

20 Die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und kleiner 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser, verdünnter Phosphorsäure und/oder Wasserdampf. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Wesentlich ist, daß die Behandlung in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit geschieht, wodurch die anwesende Polyphosphorsäure durch partielle Hydrolyse unter Ausbildung niedermolekularer Polyphosphorsäure und/oder Phosphorsäure zur Verfestigung der Membran beiträgt.

25 Die partielle Hydrolyse der Polyphosphorsäure in Schritt D) führt zu einer Verfestigung der Membran und zu einer Abnahme der Schichtdicke und Ausbildung

einer Membran mit einer Dicke zwischen 15 und 400 µm, vorzugsweise zwischen 20 und 200 µm, insbesondere zwischen 20 und 150 µm, die selbsttragend ist.

Die in der Polyphosphorsäure vorliegenden intra- und intermolekularen Strukturen (z.B. Netzwerke des Polyazols mit der Polyphosphorsäure) führen zu einer geordneten Membranbildung, welche für die besonderen Eigenschaften der gebildeten Membran verantwortlich zeichnet.

5

Die obere Temperaturgrenze der Behandlung gemäß Schritt D) beträgt in der Regel 150°C. Bei extrem kurzer Einwirkung von Feuchtigkeit, beispielsweise von überhitztem Dampf kann dieser Dampf auch heißer als 150°C sein. Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung.

10

Die partielle Hydrolyse (Schritt D) kann auch in Klimakammern erfolgen bei der unter definierter Feuchtigkeitseinwirkung die Hydrolyse gezielt gesteuert werden kann.

15

Hierbei kann die Feuchtigkeit durch die Temperatur bzw. Sättigung der kontaktierenden Umgebung beispielsweise Gase wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder andere geeignete Gase, Wasserdampf und/oder verdünnte Phosphorsäure gezielt eingestellt werden. Die Behandlungsdauer ist abhängig von den vorstehend gewählten Parametern.

20

Weiterhin ist die Behandlungsdauer von der Dicke der Membran abhängig.

25

In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen wenigen Sekunden bis Minuten, beispielsweise unter Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, oder bis hin zu ganzen Tagen, beispielsweise an der Luft bei Raumtemperatur und geringer relativer Luftfeuchtigkeit. Bevorzugt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 200 Stunden.

30

Wird die partielle Hydrolyse bei Raumtemperatur (20°C) mit Umgebungsluft einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40-80% durchgeführt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 1 und 200 Stunden.

Die gemäß Schritt D) erhaltene Membran ist selbsttragend, d.h. sie kann vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet werden.

5 Über den Grad der Hydrolyse, d.h. die Dauer, Temperatur und Umgebungsfeuchtigkeit, ist die Konzentration an Phosphorsäure und damit die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Polymermembran einstellbar. Erfindungsgemäß wird die Konzentration der Phosphorsäure als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers angegeben. Im Rahmen der vorliegenden 10 Erforschung ist eine Konzentration (Mol Phosphorsäure bezogen auf eine Wiederholungseinheit der Formel (III), d.h. Polybenzimidazol) zwischen 10 und 35, insbesondere zwischen 12 und 20, bevorzugt. Derartig hohe Dotierungsgrade (Konzentrationen) sind durch Dotieren von Polyazolen mit kommerziell erhältlicher ortho-Phosphorsäure nur sehr schwierig bzw. gar nicht zugänglich und führen zum 15 Verlust der mechanischen Integrität.

Im Anschluß an die Behandlung gemäß Schritt D) kann die Membran durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Luftsauerstoff an der Oberfläche noch vernetzt werden. Diese Härtung der Membranoberfläche verbessert die 20 Eigenschaften der Membran zusätzlich.
Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit β -Strahlen. Die Strahlungsdosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

25 Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten dotierten Polymermembranen bessere Leistungen. Diese begründet sich insbesondere durch eine verbesserte Protonenleitfähigkeit.
Diese beträgt bei Temperaturen von 120°C mindestens 0,1 S/cm, vorzugsweise mindestens 0,12 S/cm.

Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der Membran zusätzlich noch Füllstoffe, insbesondere protonenleitende Füllstoffe, sowie zusätzliche Säuren zugesetzt werden. Die Zugabe kann entweder bei Schritt A oder B erfolgen.

5

Nicht limitierende Beispiele für Protonenleitende Füllstoffe sind

Sulfate wie: CsHSO_4 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, LiHSO_4 , NaHSO_4 , KHSO_4 ,
 RbSO_4 , $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 ,

Phosphate wie $Zr_3(PO_4)_4$, $Zr(HPO_4)_2$, $HZr_2(PO_4)_3$, $UO_2PO_4 \cdot 3H_2O$, $H_8UO_2PO_4$,

10

Ce(HPO₄)₂, Ti(HPO₄)₂, KH₂PO₄, NaH₂PO₄, LiH₂PO₄, NH₄H₂PO₄, CsH₂PO₄, CaHPO₄, MgHPO₄, HSbP₂O₈, H₅Sb₃P₂O₁₄, H₅Sb₅P₂O₂₀

Polysäure wie $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), H_xWO_3 , HSbWO_6 , $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$, HTaWO_6 , HNbO_3 , HTiNbO_5 , HTiTaO_5 , HSbTeO_6 , $\text{H}_5\text{Ti}_4\text{O}_9$, HSbO_3 , H_2MoO_4

15

Selenite und Arsenide wie $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, UO_2AsO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, KH_2AsO_4 , $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$.

Oxide wie Al_2O_3 , Sb_2O_5 , ThO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , MoO_3

Silikate wie Zeolithe, Zeolithe(NH₄⁺), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite, H-Mordenite, NH₄-Analcine, NH₄-Sodalite, NH₄-Gallate, H-

20

Montmorillonite

Säuren wie HClO_4 , SbF_5

Füllstoffe wie Carbide, insbesondere SiC, Si_3N_4 , Fasern, insbesondere Glasfasern, Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von Polyazolen.

24

Als weiteres kann diese Membran auch perfluorierte Sulfonsäure Additive (0,1-20 wt%, bevorzugt 0,2-15 wt%, ganz bevorzugt 0,2- 10 wt%) enthalten. Diese Additive führen zur Leistungsverbesserung, in der Nähe der Kathode zur Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusion und zur Verringerung der Adsorption von Phosphorsäure und Phosphat zu Platin. (Electrolyte additives for phosphoric acid fuel cells. Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C.; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J.. Chem. Dep. A, Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den. J. Electrochem. Soc. (1993), 140(4), 896-902 und Perfluorosulfonimide as an additive in phosphoric acid fuel cell.

Electrochem. Sci., Case West. Reserve Univ., Cleveland, OH, USA. J. Electrochem. Soc. (1989), 136(2), 385-90.)

Nicht limitierende Beispiele für persulfonierte Additive sind:

Trifluomethansulfonsäure, Kaliumtrifluormethansulfonat,
5 Natriumtrifluormethansulfonat, Lithiumtrifluormethansulfonat,
Ammoniumtrifluormethansulfonat, Kaliumperfluorohexansulfonat,
Natriumperfluorohexansulfonat, Lithiumperfluorohexansulfonat,
Ammoniumperfluorohexansulfonat, Perfluorohexansulfonsäure,
Kaliumpentafluorbutansulfonat, Natriumpentafluorbutansulfonat,
10 Lithiumpentafluorbutansulfonat, Ammoniumpentafluorbutansulfonat,
Cäsiumpentafluorbutansulfonat, Triethylammoniumperfluorohexasulfonat,
Perflurosulfoimide und Nafion.

Als weiteres kann die Membran auch als Additive enthalten, die die im Betrieb bei
15 der Sauerstoffreduktion erzeugten Peroxidradikale abfangen (primäre
Antioxidanzien) oder zerstören (sekundäre Antioxidanzien) und dadurch wie in
JP2001118591 A2 beschrieben Lebensdauer und Stabilität der Membran und
Membranelektrodeneinheit verbessern. Die Funktionsweise und molekularen
Strukturen solcher Additive sind in F. Gugumus in Plastics Additives, Hanser Verlag,
20 1990; N.S. Allen, M. Edge Fundamentals of Polymer Degradation and Stability,
Elsevier, 1992; oder H. Zweifel, Stabilization of Polymeric Materials, Springer, 1998
beschrieben.

Nicht limitierende Beispiele für solche Additive sind:

Bis(trifluormethyl)nitroxid, 2,2-Diphenyl-1-pikrinyldihydrayl, Phenole, Alkylphenole,
25 sterisch gehinderte Alkylphenole wie zum Beispiel Irganox, aromatische Amine,
sterisch gehinderte Amine wie zum Beispiel Chimassorb; sterisch gehinderte
Hydroxylamine, sterisch gehinderte Alkylamine, sterisch gehinderte Hydroxylamine,
sterisch gehinderte Hydroxylaminether, Phosphite wie zum Beispiel Irgafos,
Nitrosobenzol, Methyl-2-nitroso-propan, Benzophenon, Benzaldehyd-tert.-butylnitron,
30 Cysteamin, Melanine, Bleioxide, Manganoxide, Nickeloxide, Cobaltoxide.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen, dotierten
Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei
der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres

Eigenschaftsprofils werden die dotierten Polymermembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die
5 mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Für weitere
Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur,
insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805
verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-
4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaus
10 und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden
Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der
Beschreibung.

In einer Variante der vorliegenden Erfindung kann die Membranbildung anstelle auf
15 einem Träger auch direkt auf der Elektrode erfolgen. Die Behandlung gemäß Schritt
D) kann hierdurch entsprechend verkürzt werden, da die Membran nicht mehr
selbsttragend sein muß. Auch eine solche Membran ist Gegenstand der
vorliegenden Erfindung.

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Elektrode die mit einer
protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch
ein Verfahren umfassend die Schritte
A) Lösen des Polyazol-Polymeren in Polyphosphorsäure,
B) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf
25 Temperaturen von bis zu 400°C, vorzugsweise bis zu 350°C, insbesondere von
bis zu 300°C,
C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Lösung des Polyazol-
Polymeren gemäß Schritt B) auf einer Elektrode und
D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Schicht.

30 Die Beschichtung hat eine Dicke zwischen 2 und 300 µm, vorzugsweise zwischen 5
und 250 µm, insbesondere zwischen 10 und 100 µm hat.

Die vorstehend beschriebenen Varianten und bevorzugten Ausführungsformen sind auch für diesen Gegenstand gültig, so daß an dieser Stelle auf deren Wiederholung verzichtet wird.

- 5 Eine derartig beschichtete Elektrode kann in einer Membran-Elektroden-Einheit, die gegebenenfalls mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist, eingebaut werden.

10 In einer weiteren Variante kann auf die erfindungsgemäße Membran eine katalytisch aktive Schicht aufgebracht werden und diese mit einer Gasdiffusionslage verbunden werden. Hierzu wird gemäß den Schritten A) bis D) eine Membran gebildet und der Katalysator aufgebracht. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

15 Darüber hinaus kann die Bildung der Membran gemäß den Schritten A) bis D) auch auf einem Träger oder einer Trägerfolie erfolgen, die bereits den Katalysator aufweist. Nach Entfernen des Trägers bzw. der Trägerfolie befindet sich der Katalysator auf der erfindungsgemäßen Membran. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

20 Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine beschichtete Elektrode und/oder mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran in Kombination mit einer weiteren Polymermembran auf Basis von Polyazolen oder einer Polymerblendmembran
25 enthaltend mindestens ein Polymer auf Basis von Polyazolen aufweist. Als Polyazol wird hierbei ein Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II), insbesondere der Formel (III).

Allgemeine Messmethoden:

30 Messmethode für IEC

Die Leitfähigkeit der Membran hängt stark vom Gehalt an Säuregruppen ausgedrückt durch die sog. Ionenaustauschkapazität (IEC) ab. Zur Messung der Ionenaustauschkapazität wird eine Probe mit einem Durchmesser von 3 cm

ausgestanzt und in ein mit 100 ml Wasser gefülltes Becherglas gegeben. Die freigesetzte Säure wird mit 0,1 M NaOH titriert. Anschliessend wird die Probe entnommen, überschüssiges Wasser abgetupft und die Probe bei 160°C während 4h getrocknet. Dann bestimmt man das Trockengewicht, m_0 , gravimetrisch mit einer Genauigkeit von 0,1 mg. Die Ionenaustauschkapazität wird dann aus dem Verbrauch der 0,1M NaOH bis zum ersten Titrationsendpunkt, V_1 in ml, und dem Trockengewicht, m_0 in mg, gemäss folgender Formel berechnet:

$$IEC = V_1 * 300 / m_0$$

10 Messmethode für spezifische Leitfähigkeit

Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von PlatinElektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines ohm'schen Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten

Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiel eingehender erläutert, ohne daß die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

BEISPIELE

Membranherstellung

30 10g Polybenzimidazole (PBI) mit einer inherenten Viskosität (IV) von 0,92 dl/g erhalten von der Fabrikationsanlage in Rock Hill, USA, werden in einen 100 ml Dreihalskolben vorgelegt, der mit einem mechanischen Rührer, Stickstoff-Einlaß und Auslaß ausgestattet wurde. Dazu werden 90g Polyphosphorsäure (P_2O_5 -

Gehalt=83,4% (Der Gehalt wurde analytisch bestimmt) gegeben. Diese Mischung wird auf 270°C geheizt und dort während 14h gehalten. Das PBI Polymer löst sich komplett in PPA, aber die 10% PBI/PPA Lösung ist sehr hochviskos. Bei dieser Temperatur werden 33,33g einer 85% Phosphorsäure zugegeben. Die so erhaltene Mischung wird unter Rühren während 1h auf 240°C abgekühlt und es entsteht eine homogene, giessfähige Lösung. Die erhaltene 7,5%-ige PBI Lösung in 106,9% PPA wird bei 240°C auf Glasplatten gerakelt, die vorher auf 100°C hochgeheizt wurden. Es wurden Filme mit einer Dicke von 150 µm und 200 µm gerakelt. Diese Filme wurden dann bei Raumtemperatur unter Umgebungsbedingungen während 3 Tagen stehen gelassen. Durch Absorption der Feuchtigkeit aus der Luft hydrolysiert Polyphosphorsäure zu Phosphorsäure. Überschüssige Phosphorsäure wird abgetupft und eine mechanisch stabile Membran bestehend aus dem PBI/Polyphosphorsäure/Phosphorsäure-System erhalten.

Zur Bestimmung der inherenten Viskosität wird ein Teil der Lösung nach der Temperaturbehandlung durch Mischen mit destilliertem Wasser ausgefallen. Das so erhaltene harzförmige Produkt wird filtriert, dreimal mit destilliertem Wasser in einem Kneter gewaschen, neutralisiert mit Ammoniumhydroxid, nochmals dreimal mit Wasser gewaschen und abschliessend bei 120°C und 1 Torr während 16h getrocknet und so ein PBI Pulver erhalten. Das PBI Pulver wird mit einer Konzentration von 0,4 Gew% in 96% Schwefelsäure gelöst und dann die inherenten Viskosität mit einem Ubbelohde-Viskosimeter in einem bei 25°C temperierten Bad zu 1,68 dl/g bestimmt.

Bestimmung der Membraneigenschaften

Zur Bestimmung des Säuregehaltes werden die Membranen in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gegeben und die freigesetzte Säure gegen 0,1 molare Natronlauge titriert. Nach der Titration werden die Membranen in einem Trockenschrank bei 150°C während 4h getrocknet. Dann wird das Trockengewicht m_0 bestimmt. Der Säuregehalt, gemessen als Verhältnis Molmenge H₃PO₄ pro Wiederholungseinheit Polybenzimidazol (Molmasse PBI = 308 mol/g) wird aus der Menge der bis zum Äquivalenzpunkt verbrauchten Lauge und m_0 berechnet.

Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines Ohm'schen Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten.

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Membranen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Membran	Membrandicke nach Rakeln [µm]	n(H ₃ PO ₄)/n(PBI)	Messtemperatur	Spezifische Leitfähigkeit [S/cm]
1	150	13,2	25	0,115
			40	0,099
			60	0,074
			80	0,081
			100	0,101
			120	0,118
			140	0,126
			160	0,128
2	200	14	25	0,115
			40	0,087
			60	0,071
			80	0,080
			100	0,100
			120	0,115
			140	0,124
			160	0,126

Patentansprüche

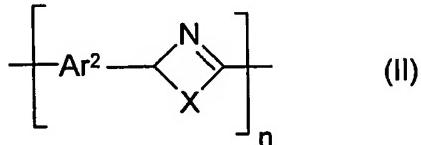
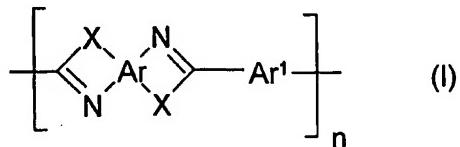
1. Protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - 5 A) Lösen des Polyazol-Polymeren in Polyphosphorsäure,
 - B) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C,
 - C) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt B) auf einem Träger und
 - 10 D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

2. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) eingesetzte Polyphosphorsäure mit einem Gehalt berechnet als P₂O₅ (acidimetrisch) von mindestens 85% hat.

- 15 3. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) anstelle einer Lösung des Polymeren eine Dispersion/Suspension erzeugt wird.

4. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) eingesetzte Polymer wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I)

 20 und/oder (II)



worin

Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

- Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar² gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- 5 X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt, enthält.

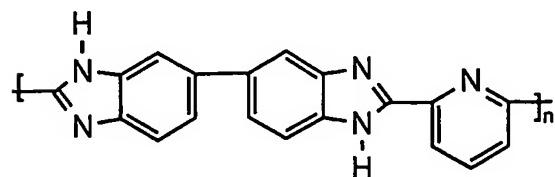
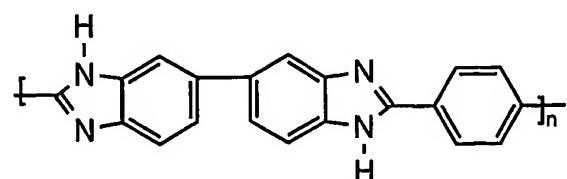
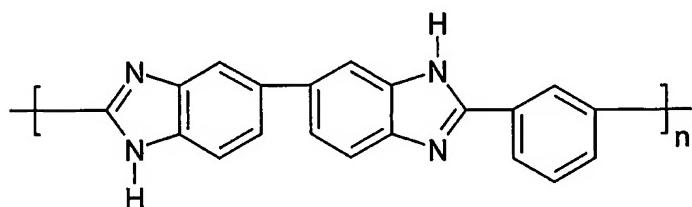
10

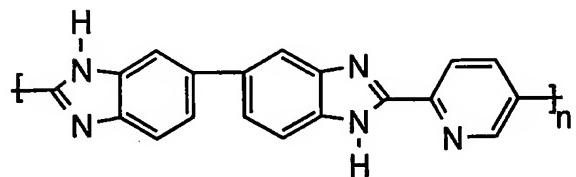
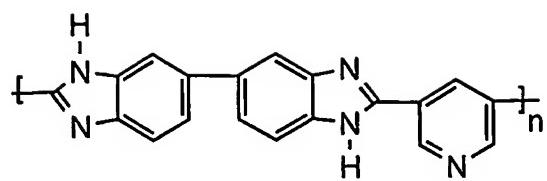
5. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe Polybenzimidazol, Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole und Poly(tetrazapyprene) eingesetzt wird.

15

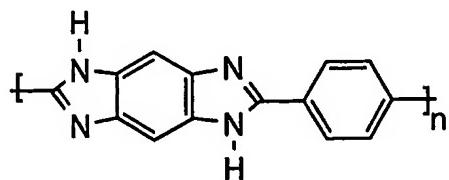
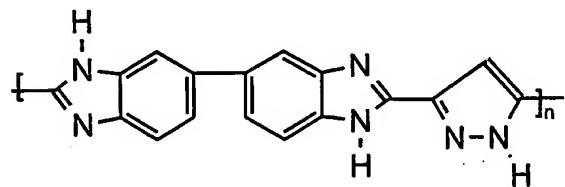
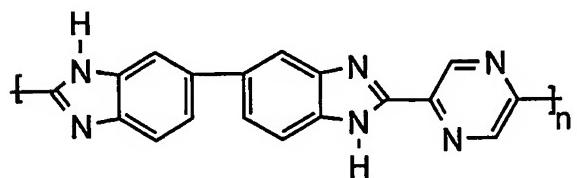
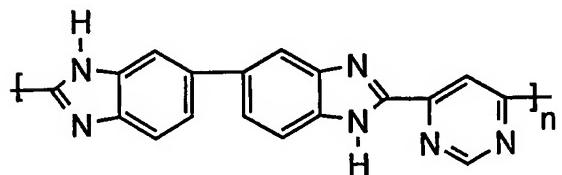
6. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) eingesetzte Polymer ein oder mehrere wiederkehrende Benzimidazoleinheiten der Formel

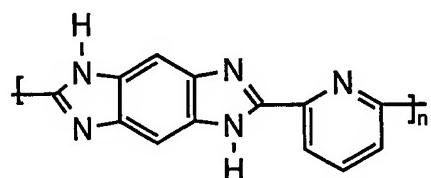
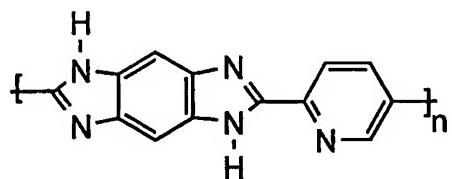
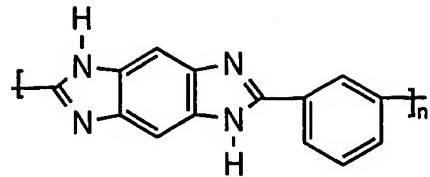
20



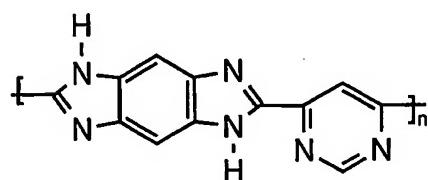
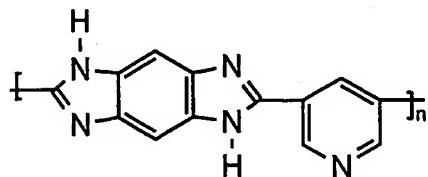


5

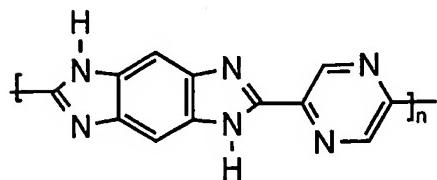


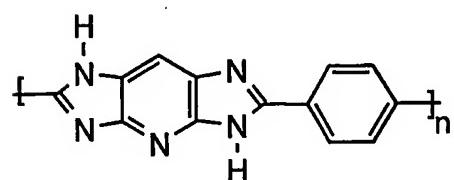
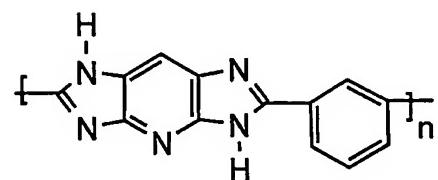
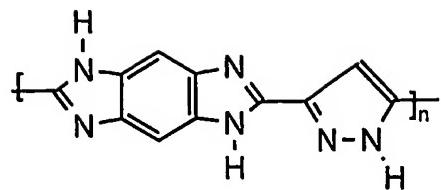


5

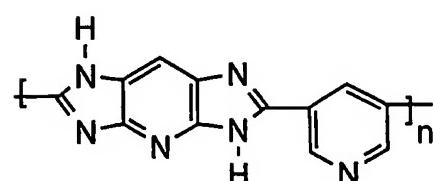
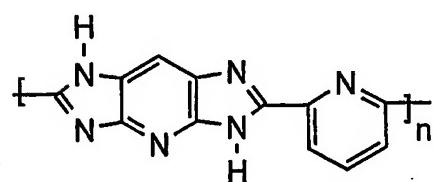
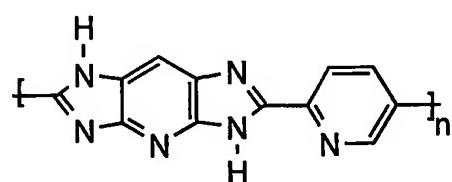


10

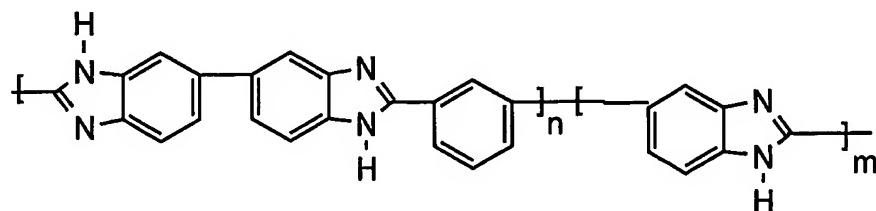
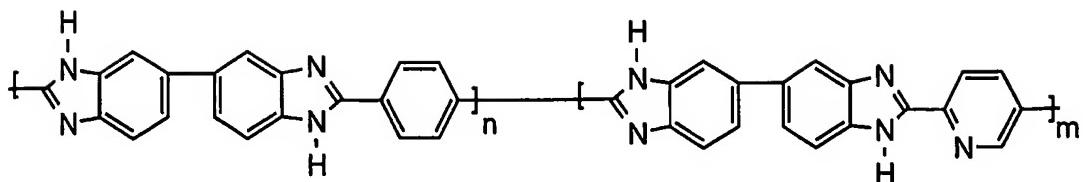
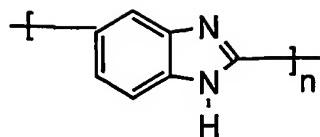




5



10



- 5 wobei n eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist,
enthält.
7. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach Schritt B)
und vor Schritt C) die Viskosität durch Zugabe von Phosphorsäure eingestellt
10 wird.
- 15 8. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß Schritt
C) erzeugten Membran in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und
für eine Zeitspanne behandelt wird bis die Membran selbsttragend ist und ohne
Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.
- 20 9. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung
der Membran in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und 150°C,
vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere
zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit
bzw. Wasser, verdünnter Phosphorsäure und/oder Wasserdampf erfolgt.

10. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Membran in Schritt D) zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 200 Stunden, beträgt.
- 5 11. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese im Anschluß an die Behandlung gemäß Schritt D) durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Luftsauerstoff an der Oberfläche noch vernetzt ist.
- 10 12. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese im Anschluß an die Behandlung gemäß Schritt D) durch Einwirken von IR bzw. NIR noch vernetzt ist.
- 15 13. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) als Träger eine Elektrode gewählt wird.
14. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt C) gebildete Membran eine Dicke zwischen 20 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 30 und 1500 µm, insbesondere zwischen 50 und 1200 µm hat.
- 20 15. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt D) gebildete Membran eine Dicke zwischen 15 und 400 µm, vorzugsweise zwischen 20 und 200 µm, insbesondere zwischen 20 und 150 µm, die selbsttragend ist.
- 25 16. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Schicht enthaltend eine katalytisch aktive Komponente aufweist.
17. Elektrode mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte A) Lösen des Polyazol-Polymeren in Polyphosphorsäure,
- 30 B) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C,

- C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt B) auf einer Elektrode und
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Schicht.

- 5 18. Elektrode gemäß Anspruch 17, wobei die Beschichtung eine Dicke zwischen 2 und 300 µm, vorzugsweise zwischen 5 und 250 µm, insbesondere zwischen 10 und 100 µm hat.
- 10 19. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode gemäß Anspruch 17 oder 18 und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16.
- 15 20. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16.
- 20 21. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode gemäß Anspruch 17 oder 18.
- 25 22. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine weitere Polymermembran auf Basis von Polyazolen und/oder einer Polymerblendmembran enthaltend mindestens ein Polymer auf Basis von Polyazolen enthält.
- 23. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß einem der Ansprüche 19 bis 22.